

Давлетшина Наталья Викторовна

**СИНТЕЗ ЛИПОФИЛЬНЫХ АМИНОМЕТИЛФОСФИНОКСИДОВ И
МЕМБРАННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ С ИХ УЧАСТИЕМ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2011

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений и кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Черкасов Рафаэль Асхатович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Амиров Рустэм Рафаэлевич

доктор химических наук, профессор
Бурилов Александр Романович

Ведущая организация ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный
технологический университет растительных
полимеров

Защита состоится 26 января 2012 г. в 14-30 на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук в ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Электронный вариант автореферата размещен на сайте ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» www.ksu.ru

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научная часть.

Автореферат разослан «23» декабря 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
Кандидат химических наук, доцент



М.А. Казымова

Актуальность темы

В настоящее время перспективным методом добычи ионов металлов из природного сырья, а также их выделения и концентрирования, рассматривается мембранная экстракция. Безусловным преимуществом данного метода является минимальный расход переносчика и растворителя, отсутствие необходимости разделения фаз и экологическая безопасность переносящей системы. Данный метод может быть использован для извлечения элементов из самых разных источников сырья от руд до сточных вод.

Исследование экстракционных свойств функционализированных фосфорильных соединений представляет несомненный интерес для поиска новых высокоэффективных аналитических и транспортных реагентов. Возможность широкой вариации природы заместителей у реакционных центров этих соединений – атомов фосфора и азота, а также введения в их молекулу соответствующим образом расположенной функциональной группы, открывает широкие перспективы изучения влияния структурных факторов на их комплексообразующие и кислотно-основные свойства, и на этой основе – их направленного синтеза.

Целью настоящей работы является получение новых липофильных моно- и дизамещенных аминоксфорильных (АФС) соединений, исследование их мембранно-транспортных свойств по отношению к редкоземельным элементам и щелочным металлам, а также исследование кислотно-основных свойств ряда новых α -, β - и γ -аминоксфорильных соединений и выявление закономерностей соотношения «структура-свойство»

Научная новизна работы

Синтезирован ряд новых аминоксфорильных соединений – мембранных переносчиков, с различными заместителями у атома азота, с одной или двумя фосфорсодержащими группировками в α -положениях относительно аминного центра.

Определены константы ионизации ряда новых α -, β - и γ -аминоксфорильных соединений и установлены основные закономерности влияния структурных факторов на их кислотно-основные свойства. Дана количественная оценка влияния среды на константы ионизации гидрофильных АФС и аминов. В рамках принципа линейности свободных энергий показана взаимосвязь между константами диссоциации аминоксфорильных соединений и аналогичных констант их аминов-прекурсоров.

Найдено, что мембраны на основе изученных соединений обладают выраженной селективностью по отношению к ионам редкоземельных элементов (**РЗЭ**), что предоставляет возможность использовать их в технологических процессах для отделения этих металлов от сопутствующих им в природных источниках ионов магния и алюминия. Подробно изучены мембранные процессы с реализацией активного транспорта ионов РЗЭ через импрегнированные жидкие мембраны (ИЖМ) с участием переносчиков различного строения.

Впервые изучена возможность применения N,N-бис[(дигексилфосфорил)метил]октиламина в составе синергетных смесей с моно- и дитиокислотами фосфора для переноса ионов щелочных металлов через ИЖМ, что позволило добиться высокой селективности в процессах переноса иона лития и отделения его от натрия и калия.

Практическая значимость работы.

Разработанные методы синтеза липофильных фосфорильных соединений, а также полученные в работе экспериментальные данные об их константах ионизации в системах вода-изопропанол могут найти практическое использование для создания жидкостных и мембранных экстрагентов. На основе полученных в диссертации результатов открываются возможности использования этих соединений в составе синергетных смесей, обладающих способностью быстро и эффективно извлекать ион лития из раствора, содержащего ионы лития, натрия и калия.

На защиту выносятся:

- методы синтеза новых липофильных моно- и бис(метилфосфорил)аминов;
- экспериментальные данные определения констант ионизации α -, β - и γ -АФС в водно-изопропанольных растворах;
- результаты изучения влияния среды на константы ионизации гидрофильных аминоксфорильных соединений и аминов;
- сведения о возможности использования липофильных α -аминометилфосфин оксидов в качестве переносчиков в процессах мембранной экстракции ионов РЗЭ;
- результаты изучения переноса ионов РЗЭ с реализацией активного транспорта через **ИЖМ** с использованием аминоксфорифиноксидов в качестве переносчиков;
- результаты изучения возможности использования синергетических смесей на основе N,N-бис[(дигексилфосфорил)метил]октиламина и тиокислот фосфора для селективного отделения лития от натрия и калия методом мембранной экстракции.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на IX (Казань, 2009) и X (Казань, 2011) научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ "Материалы и технологии XXI века", Международной конференции V Rasuvaev Lectures. Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry (N. Novgorod, 2010), Молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2010» (Москва, 2010), XVIII Международной конференции по химии фосфора (ICPC 18, Вроцлав, Польша, 2010), XIX Международной конференции по металлоорганической химии (Тулуза, Франция 2011), Международном конгрессе по органической химии, посвященном 150-летию Бутлеровской теории строения органических соединений (Казань, 2011). Основное содержание диссертации изложено в 10 публикациях, в том числе в 3 статьях в рецензируемых журналах и тезисах 7 докладов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 222 наименования и приложения. Работа изложена на 230 страницах и включает 31 таблицу, 57 рисунков и приложения на 48 страницах. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Р.А. Черкасову и кандидату химических наук, доценту А.Р. Гарифзянову, принимавшему участие в обсуждении результатов работы, а также доктору химических наук, профессору И.Л. Одинец, предоставившей β -аминофосфорильные соединения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

В настоящей работе с помощью реакции Кабачника-Филдса, синтезирован ряд фосфориламинов фосфиноксидной структуры с различными заместителями у атома азота, с одной или двумя фосфорсодержащими группировками. Получены фосфиноксиды, содержащие в своем составе аминокислотные группы – N-бутил-β-аланин, N-циклогексил-β-аланин и иминодиуксусную кислоту. Синтез дифосфиноксидов проводился в две стадии: образовавшийся на первой стадии АФС без дополнительной очистки и выделения использовали в реакции с параформом и фосфинистой кислотой. Полноту протекания реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии, по количеству выделившейся воды в насадке Дина-Старка и по спектрам ЯМР ^{31}P . В большинстве случаев в качестве растворителей использовали бензол, толуол и ацетонитрил, реакции проводили при температуре кипения растворителя. Подбор растворителя для каждой конкретной реакции осуществлялся с учётом физико-химических свойств исходных реагентов. Время протекания реакции варьировалось от трех до пяти часов. Формулы и характеристики полученных соединений приведены в таблице 1.

Структуру соединений доказывали методами ЯМР ^1H и ^{31}P , ИК-спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах АФС регистрируется характерный сигнал $\text{P}=\text{O}$ группы в районе $1175\text{--}1350 \pm 50\text{--}80\text{см}^{-1}$. Завершение реакции с вторичными аминами определяли по наличию полосы поглощения NH группы, которая регистрируется в области $\sim 3300 - 3500\text{см}^{-1}$ и не перекрывается с полосами алкильных групп. Для АФС с третичным атомом азота характеристикой завершенности реакции, наоборот, может служить отсутствие чётко выраженной полосы в области $\sim 3300 - 3500\text{см}^{-1}$.

Для синтезированных нами АФС в спектрах ЯМР ^1H характерны два сигнала, которые проявляются в спектрах практически всех полученных соединений – дублет метиленовой группы $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$ и триплет метиленового фрагмента алкильной группы при атоме азота $\text{N}-\text{CH}_2$ или мультиплет группы $\text{N}-\text{CH}$; сигналы P - алкильных групп смещены в более слабые поля, чем сигналы алкильных N -групп, очевидно, по той причине, что фосфиноксидный фрагмент более электроотрицателен, чем атом азота (рис.1).

Кристаллические вещества очищали перекристаллизацией из гексана, петролейного эфира или этилацетата. Жидкие соединения – переводением в соли со щелочными металлами или разделением гексановой и метанольной фракций, поскольку было установлено, что в двухфазной системе вода/метанол (1:1)-гексан/бензол (1:1) вещество более чем на 90% переходит в гексановую фазу, а примеси остаются в метанольной фазе.

В ряде случаев для отделения примесей использовали также разработанный нами ранее «оксалатный метод»: вещество растворяли в небольшом количестве метанола и добавляли эквивалентное количество щавелевой кислоты, растворенной в метаноле. После выпадения кристаллов, фильтрации и высушивания кристаллы перекристаллизовывали из метанола, целевой фосфориламин выделяли в результате карбонатом натрия.

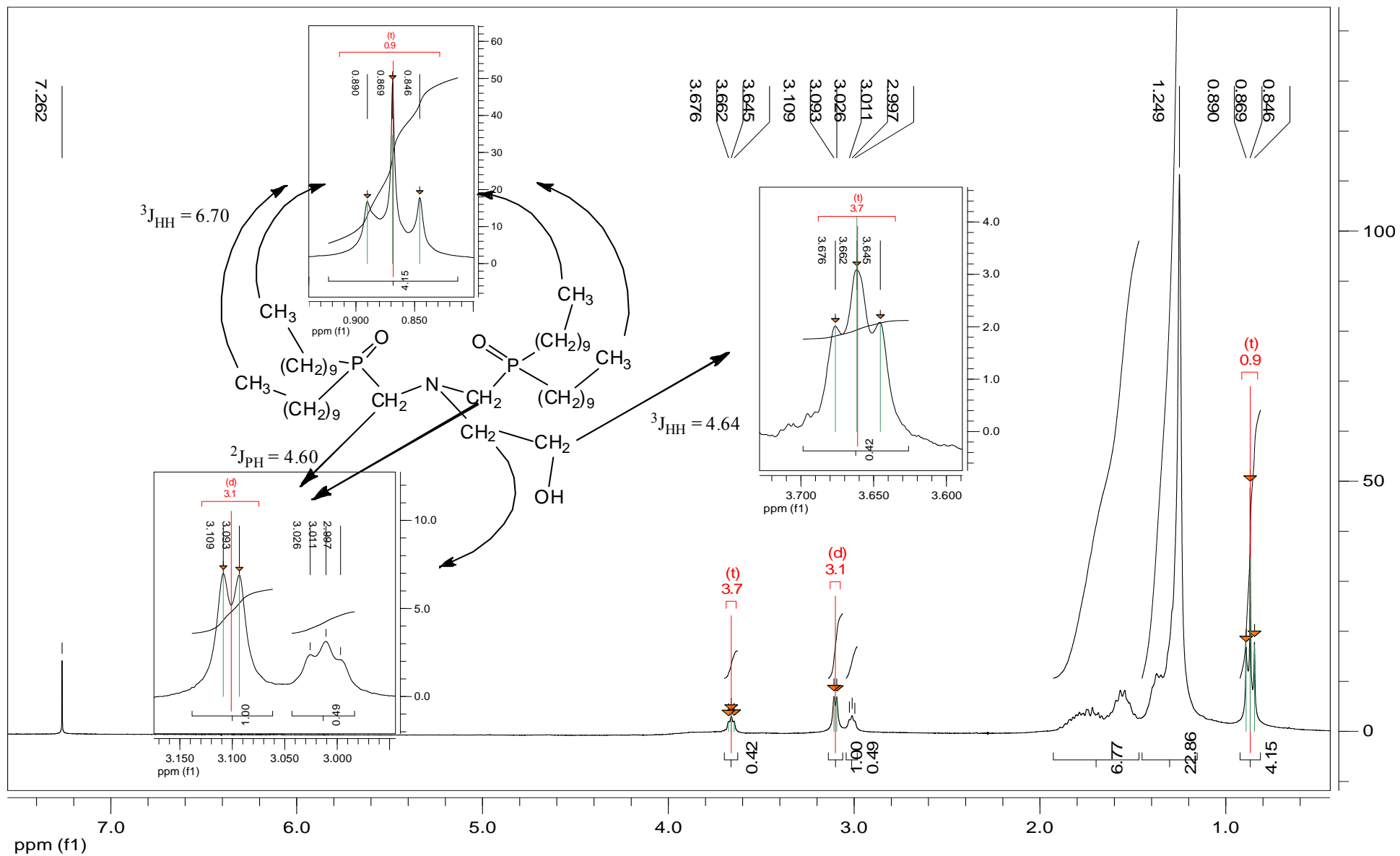


Рисунок 1. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300МГц) N,N-бис-[(дидецилфосфинил)метил] этаноламин (XVI)

Таблица 1.

Характеристики α-аминометилфосфиноксидов

№	Структура соединений	T _{пл} , °C / n _D ²⁰	R _f ^{**}	δ _{31P} м.д. ^{***}	η, %
I		41.5	0.48	43.4 ^a	85.0
II		45.5	0.50	43.0 ^б	88.5
III		56.3	0.53	43.7 ^б	90.1
IV		49.8	0.57	42.6 ^б	94.0
V		40.0	0.24	43.1 ^a	89.3
VI		1.4771/ 162.1 [*]	0.28	47.5 ^a	73.0
VII		~ 36.0	0,63	45.9 ^б	60,0
VIII		1.5050/ 177.7 [*]	0.59	45.3 ^a	75.2
IX		49.5	0.50	45.7 ^a	53.6
X		1.4520	0.82	25.5	75.2
XI		1.4750	0	55.4 ^a	83.6
XII		87.0	0.54	48.7 ^б	85.5
XIII		75.9	0	51.3 ^г	70.2
XIV		масло	0.45	43.5 ^б	70.0
XV		1.4729	0.61	43.6 ^д	50.0
XVI		52.3	0.53	44.1 ^б	50.6
XVII		-	0.44	49.4 и 20.4 ^a	65.0

* - T_{пл} соли со щавелевой кислотой

** - элюент: ацетон-хлороформ-метанол 5:8:1(объёмн. Silufol UV 254)

*** - внешний стандарт 85%-ная H₃PO₄ [δ_p = 0 м.д.];

растворитель: а) бензол, б) толуол, в) ацетонитрил, г) этанол, д) гексан

1.1. Константы ионизации аминфосфорильных соединений

Величины pK_a сопряженных кислот были определены методом потенциометрического титрования микроколичеств веществ в среде водного пропанола-2 (50 объемн.% воды; ионная сила $\mu = 0.05$, $pK_a \pm 0.05$).

Анализ влияния структуры аминфосфорильных соединений на их основность в исследованном ряду липофильных АФС позволяет вывести ряд общих закономерностей, связывающих строение и кислотно-основные свойства. Значения pK_a аминов и соответствующих аминфосфиноксидов отличаются примерно на 4 единицы для первичных и примерно на 5 - для вторичных аминов. Такого рода изменения объясняются значительным электроноакцепторным эффектом фосфорильной группы:

Таблица 2.

Различия в основности α -аминфосфиноксидов и исходных аминов

Амин	Аминфосфиноксид	ΔpK_a
$H_2N-CH_2-O-CH_2-OH$		$8.85 - 5.09 = 3.76$
$H_2N-C_8H_{17}$		$9.49 - 5.24 = 4.25$
$C_4H_9-NH-C_4H_9$		$9.60 - 4.34 = 5.26$

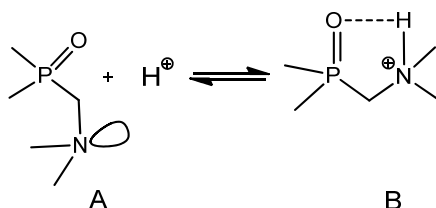
Производные, содержащие третичный атом азота, являются заметно более слабыми основаниями по сравнению с их аналогами, в которые входит вторичный атом азота.

Таблица 3.

Различия в основности аминфосфиноксидов с вторичным и третичным атомом азота

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
	5.51		5.18
	4.47		3.90
ΔpK_a	1.04	ΔpK_a	1.28

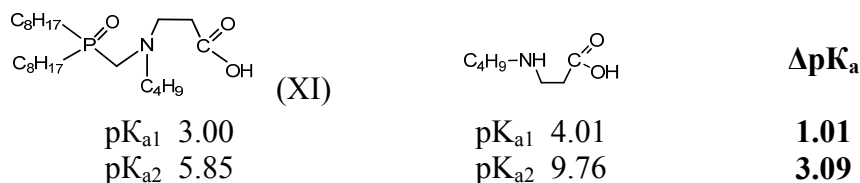
Этот факт объясняется тем обстоятельством, что в молекулах с третичным атомом азота из-за отталкивания диполей полярных связей $P \rightarrow O$ и $C \rightarrow N$ предпочтительной является транс-ориентация атома азота относительно кислорода фосфорильной группы (структура А)



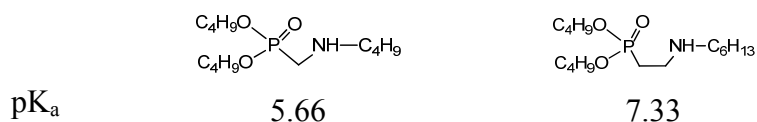
Следовательно, процесс протонирования этих соединений должен сопровождаться конформационным переходом транс-цис с образованием внутримолекулярной водородной связи в Н-комплексе В.

Не удалось определить точные значения pK_a бис(метилфосфорил) аминов - (XV) и (XIV), поскольку в выбранных условиях титрования не достигается необходимая доля протонированной формы этих соединений. Этот факт хорошо согласуется с приведенным выше объяснением причины снижения основности фосфориламина с введением фосфорильной группы к аминному центру.

Фосфорилирование N-бутил- β -аланина в большей степени оказывает влияние на основность близко расположенной амино- по сравнению с более удаленной карбоксильной группой.



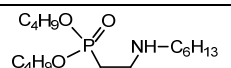
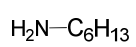
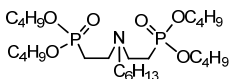
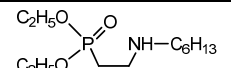
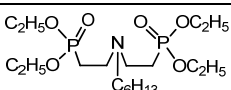
Полученные результаты изучения констант диссоциации β -АФС подтвердили наши выводы о дезактивирующем влиянии фосфорильной группы на основность аминных центров: удаление фосфорильной группы еще на один метиленовый фрагмент приводит к возрастанию основности β -фосфориламина:



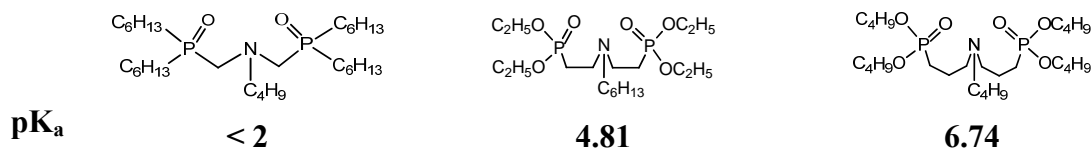
Показательно также, что мы смогли определить pK_a бис-(β -фосфорилэтил) гексиламина, в то время как бис- α -аминофосфиноксиды ввиду их слабой основности оттитровать не удается.

Таблица 4.

Различия в основности моно- и бис- β -аминофосфонатов

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a	ΔpK_a
	7.33		9.68	2.35
	4.45			5.23
ΔpK_a	2.88			
	7.43			2.25
	4.81			4.87
ΔpK_a	2.62			

Для дифосфориламинов ряд изменения основности с удалением фосфорильных групп от атома азота при переходе от α - к γ -бисфосфонатам описывается последовательностью:



Увеличение длины алкильного мостика в γ -аминофосфорильных соединениях вызывает изменение значения основности (ΔpK_a) примерно на единицу по сравнению с β -аналогами:

Таблица 5.

Различие в основности α -, β -и γ -фосфорилированных аминов

		ΔpK_a
$pK_a = 4.34$	$pK_a = 9.60$	5.26
$pK_a = 5.83$	$pK_a = 8.98$	3.15
$pK_a = 6.84$	$pK_a = 8.98$	2.14

Как известно, при соблюдении принципа линейности свободных энергий между константами ионизации близких по строению веществ в различных средах существуют линейные корреляции, и, как следует из рис.3, обнаруживается линейная зависимость, величин pK_a исследованных веществ в среде с 50 об.% содержанием воды от аналогичных значений pK_a в воде.

С целью количественного описания влияния фосфорилирования на основность аминсоединений была также построена графическая зависимость, отражающая взаимосвязь между константами диссоциации АФС и аналогичными константами их нефосфорилированных аналогов:

$$pK_a^{\Phi A} = (0.8515 \pm 0.0514) \cdot pK_a^A - (3.7257 \pm 0.4879);$$

$$R = 0.9819; N = 13;$$

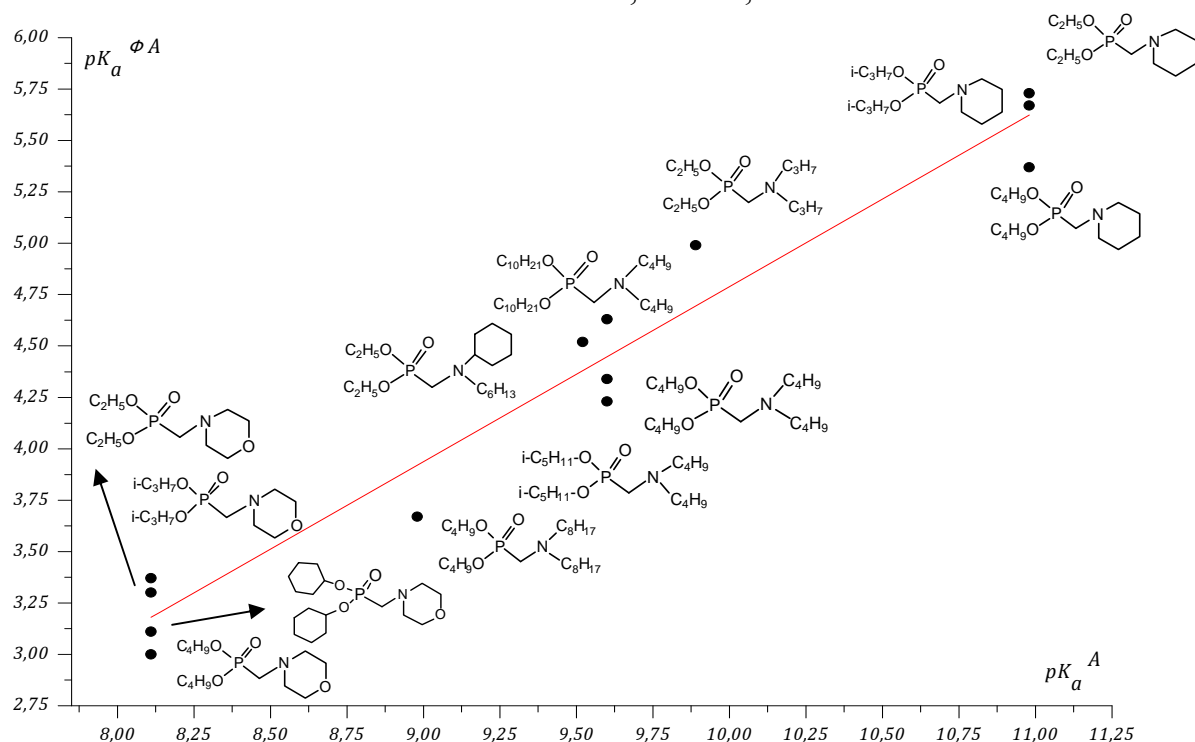


Рисунок 2. Взаимосвязь между константами диссоциации некоторых АФС ($pK_a^{\Phi A}$) и аминов (pK_a^A), $\mu = 0.05$; 298 ± 0.2 К

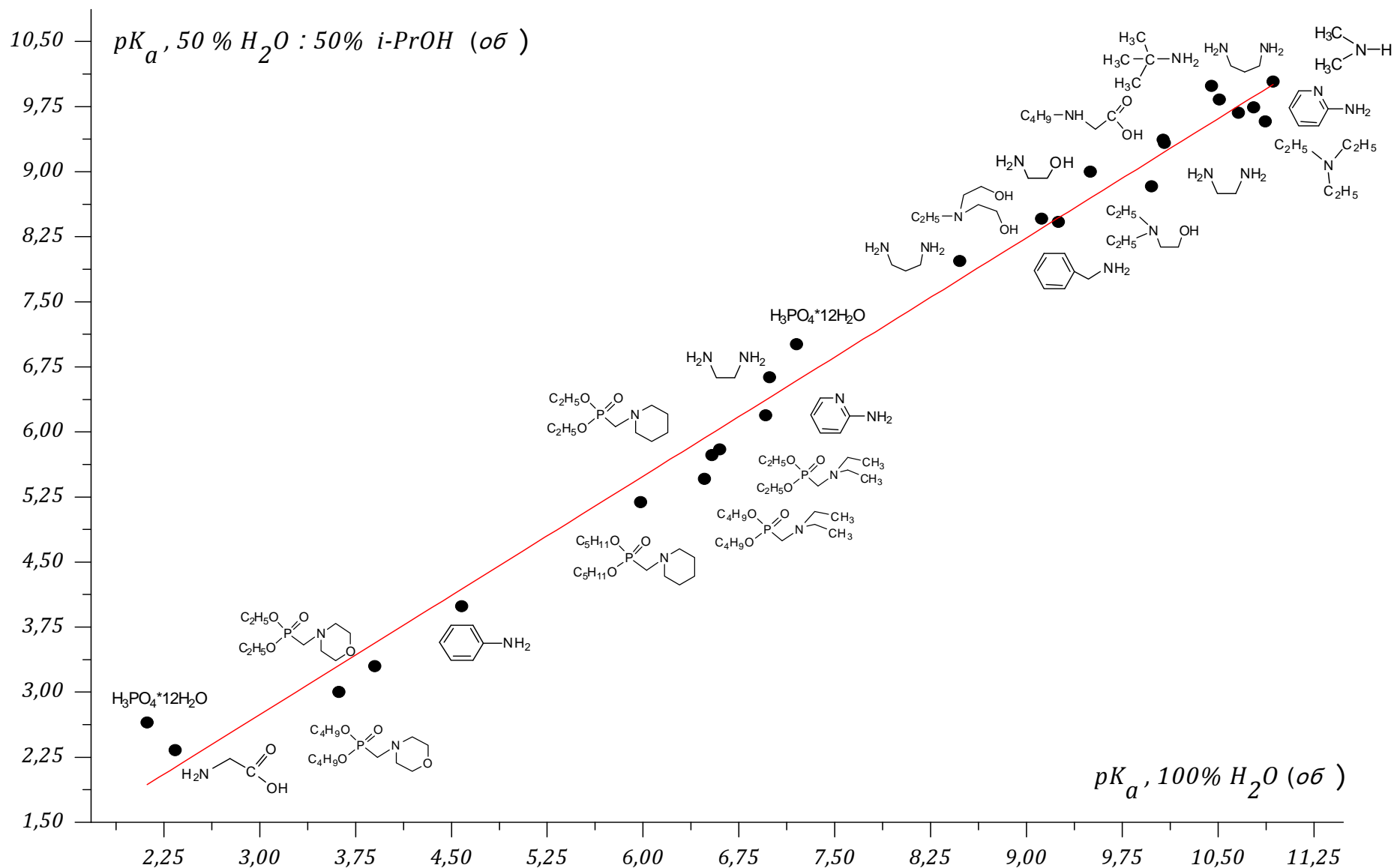


Рисунок 3. Взаимосвязь между константами диссоциации некоторых АФС и аминов в воде и смеси вода-2-пропанол с 50% содержанием воды, $\mu = 0.05$; 298 ± 0.2 К.

$$pK_a^{50\%} = (0.9161 \pm 0.0221) \cdot pK_a^{100\%} - (0.1815 \pm 0.0078); R = 0.9863; N = 22;$$

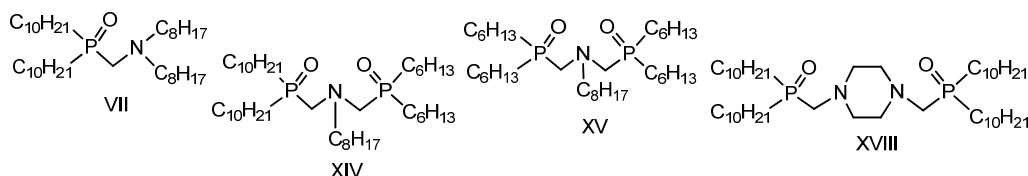
Полученные выше уравнения регрессии свидетельствуют с одной стороны об однотипном характере сольватации изученных соединений в использованных средах, а с другой - позволяют прогнозировать кислотно-основные свойства подобных соединений разнообразного строения в средах с различным содержанием воды.

В завершении отметим, что на основе данных потенциометрического титрования, можно предположить, что α -бисфосфорилированные амины при экстракции металлов из кислых сред будут представлять больший интерес по сравнению с более основными их β - и γ -производными, поскольку последние будут легко протонироваться в кислых средах.

2.2. Мембранный транспорт ионов металлов липофильными аминометилфосфиноксидами

2.2.1. Мембранная экстракция Al(III), Sc(III) и PЗЭ в условиях диализа

Ранее была установлена высокая селективность бис(метилфосфорил)аминов к иону Sc^{3+} , что стимулировало интерес к исследованию процессов мембранной экстракции ионов редких и рассеянных элементов, а также часто сопутствующих им в природных объектах катиона Al(III) и ионов K(I) и Na(I) с использованием в качестве реагентов представленных ниже бис(метилфосфорил)аминов (XIV, XV, XVIII) и моноаминаметилфосфиноксида (VII). В качестве мембранного растворителя использовали фенилциклогексан, матрицей для жидкой мембраны служили мембранные фильтры "Владипор"МФФК-4



Как можно видеть из табл.6 для бисфосфориламинов наибольшая скорость переноса наблюдается для ионов Sc(III) и наиболее эффективным оказался переносчик (XV).

Таблица 6.

Величины потоков переноса (П) солей металлов аминометилфосфиноксидами

Субстрат	$C_{\text{суб}}, \text{M}$	$\text{П} \cdot 10^5, \text{моль/м}^2 \cdot \text{мин}$			
		XV	XIV	LIII	VII
KNO_3	0.1	0.06	0.04	0.13	0.55
NaNO_3	0.1	0.26	0.21	0.33	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.05	1.85	2.42	1.42	2.56
	0.025	0.97	1.05	0.80	1.32
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	0.05	8.82	10.24	5.83	9.24
	0.025	1.99	2.99	1.85	2.84
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	0.05	15.07	9.81	5.83	3.98
	0.025	2.13	3.98	2.27	1.26
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	0.05	8.10	13.08	5.69	3.98
	0.025	2.42	3.70	2.13	1.26
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$	0.05	25.03	23.89	15.36	7.82
	0.025	23.75	21.19	12.51	6.26
	0.0125	19.48	10.66	12.80	1.34

Из графика зависимости концентрации перенесенного иона в принимающей фазе от времени (рис.4) можно видеть, что катионы РЗЭ переносятся с меньшей скоростью, чем ионы скандия, величина потока для щелочных и щелочноземельных металлов оказывается еще ниже.

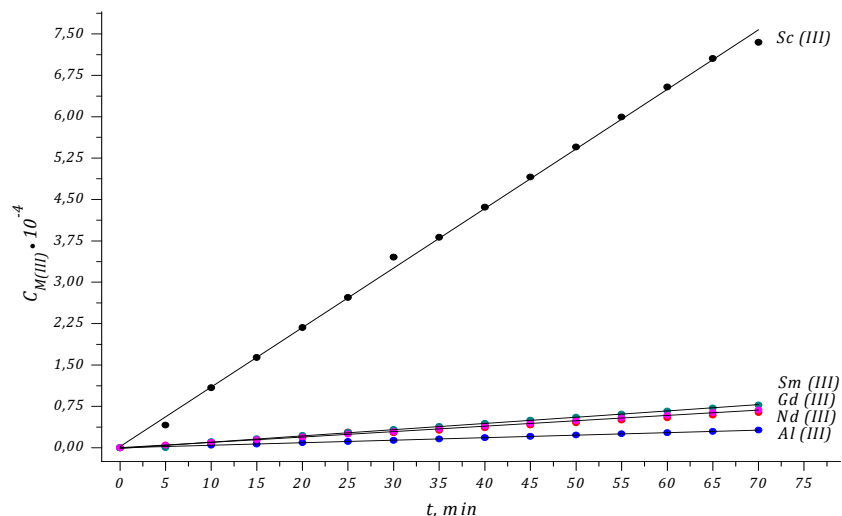
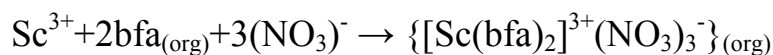


Рисунок 4. Зависимость концентрации принимающего раствора от времени при мембранном транспорте Gd(III), Sc(III), Nd(III), Sm(III) и Al(III). Переносчик – дифосфориламин (XV)

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований жидкостной экстракции катионов этих металлов из азотнокислых сред. Это даёт основание полагать, что в мембранной фазе катионы Sc(III) образуют с молекулами переносчика (bfa) те же самые комплексы, что и в процессах жидкостной экстракции:



Наиболее вероятным представляется следующий механизм сонаправленного транспорта (симпорта), при котором катион скандия и нитрат-анионы одновременно переносятся при участии бис(метилфосфорил)амин из отдающего раствора в принимающий:

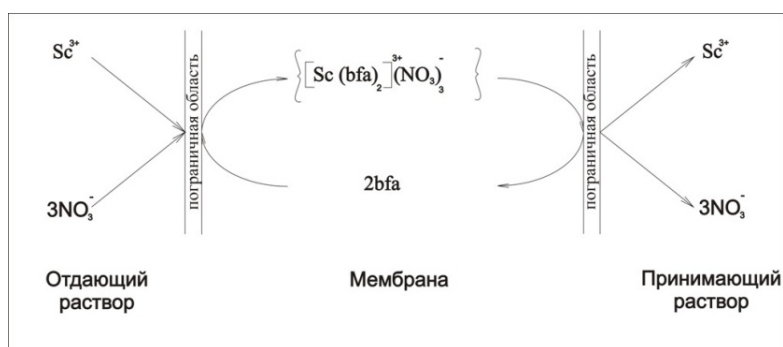


Рисунок 5. Механизм сонаправленного переноса Sc(NO₃)₃ через ИЖМ

В соответствии с предложенным механизмом скорость переноса ионов Sc(III) должна зависеть как от концентрации переносчика в органической фазе, так и от концентрации катиона скандия и нитрат-ионов в питающей фазе. На примере дифосфориламина (XV) изучено влияние этих факторов на величины потоков переноса ионов Sc(III), Gd(III) и Al(III) (табл. 7)

Таблица 7.

Зависимость величины потока (П) ионов металлов от концентрации (С) переносчика (XV) в мембране

С, М	П·10 ⁵ , моль/м ² ·мин		
	Sc(III)	Gd(III)	Al(III)
0.1	24.17	3.98	1.05
0.05	14.93	1.14	0.14
0.025	8.67	0.28	0.03
0.0125	3.55	0.1	*

* - концентрация ниже чувствительности метода измерения

Во всех случаях с ростом концентрации переносчика в мембранной фазе наблюдается повышение скорости переноса ионов металлов, однако степень этого влияния проявляется в меньшей степени для ионов Sc(III), чем для Gd(III) и Al(III). Что объясняется тем обстоятельством, что комплексы Sc(III) достаточно лабильны и, следовательно, процесс образования липофильного комплекса с бис(метилфосфорил) амином протекает достаточно быстро, и эффективность переноса становится зависимой только от скорости диффузии и диссоциации комплекса.

Изучение влияния концентрации Sc(III) на скорость мембранного транспорта показало, что при возрастании концентрации субстрата от 0.0055М до 0.0125М величина потока (П·10⁻⁵, моль/м²·мин) возрастает более чем втрое – с 5.83 до 19.91, дальнейший же рост концентрации заметного увеличения величины потока не вызывает.

Поскольку липофильные комплексы металлов с аминоксидофосфорильными соединениями, склонны к ассоциации в неполярных средах, то образующиеся ассоциаты могут в значительной степени повышать вязкость мембранной фазы и замедлять процесс диффузии, чем и объясняется уменьшение проницаемости мембраны при высоких концентрациях переносчика.

Эти результаты хорошо согласуются с предложенным нами механизмом экстракции скандия, согласно которому константа экстракционного равновесия на границе раздела фаз «отдающий раствор/мембрана» выражается уравнением (1)

$$K = \frac{[Sc(bfa_2)] \cdot 3(NO_3^-)_{орг}}{[Sc^{3+}] [NO_3^-]^3 [bfa_{2,орг}]^2} \quad (1)$$

Отсюда следует, что коэффициент распределения ионов скандия D_{Sc} между водной и мембранной фазами будет определяться соотношением (2)

$$D_{Sc} = K[NO_3^-]^3 [bfa_{2,орг}]^2 \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что величина D_{Sc}, должна находиться в кубической зависимости от концентрации нитрат-ионов в водной фазе, чем и объясняется возрастание величины потока при увеличении её до 0.05·М. Выход на предел обусловлен тем, что весь реагент оказывается связанным в комплекс с субстратом.

Известно, что мембранная экстракция как технологический процесс может считаться эффективной только в том случае, если есть возможность переноса субстрата против градиента его концентрации – так называемого активного транспорта.

Согласно предложенному механизму симпорта активный транспорт ионов можно стимулировать созданием избыточной концентрации нитрат-ионов в отдающем растворе. С этой целью в питающий раствор можно добавлять нитраты натрия или калия, поскольку величины потоков для указанных катионов очень низки. Полученная зависимость изменения концентрации $Sc(III)$ в принимающей и отдающей фазах представлена на рис.6.

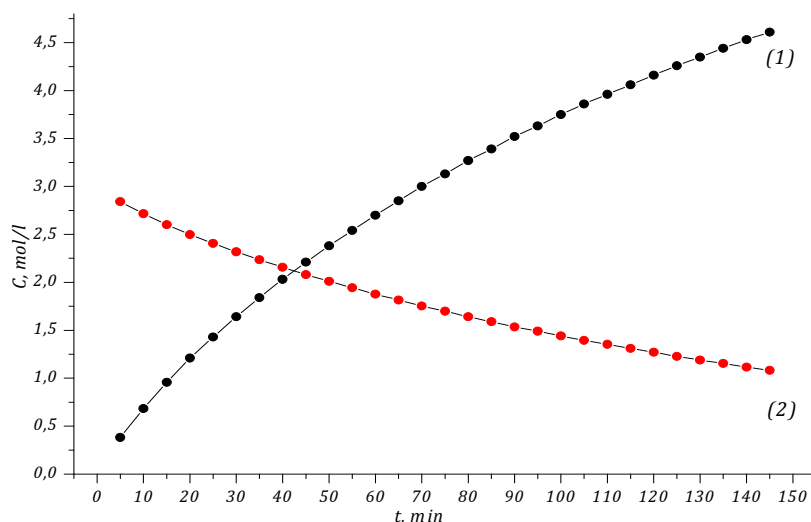


Рисунок 6. Зависимость концентрации $Sc(III)$ в принимающей (1) и отдающей (2) фазах от времени. Переносчик – дифосфориламин (XIV)

Таким образом, экспериментально было установлено, что перенос ионов $Sc(III)$ продолжается и после того, как равновесные концентрации его в отдающей и принимающей фазах стали одинаковыми (точка пересечения кривых на рис.6). Эта кинетическая зависимость позволяет определить коэффициент проницаемости мембраны по скандию в соответствии с уравнением (4).

$$\lg \frac{C}{C_0} = -\frac{Q}{V} P_{Sc} T \quad (4)$$

где C_0 и C – начальная и в момент t концентрация скандия в отдающем растворе, Q – площадь поверхности мембраны, V – объем отдающего раствора, P_{Sc} – коэффициент проницаемости мембраны.

Из этого соотношения следует, что коэффициент наклона прямой (K) равен:

$$K = -\frac{Q}{V} P_{Sc}$$

Отсюда величина коэффициента проницаемости определяется как:

$$P_{Sc} = -\frac{KV}{Q}$$

Среднее расчётное значение величины проницаемости мембраны с использованием переносчиков (XV) и (XIV) составляет $\sim 2,47 \cdot 10^{-6}$ м/с.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что мембраны на основе изученных аминфосфорильных соединений обладают явно выраженной селективностью по отношению к скандию, исключая случай с производным пиперазина, который при

концентрации 0.05M переносит ионы Nd(III) несколько лучше. Наиболее эффективными переносчиками оказались соединения (XV) и (XIV). Интересно отметить, что соединение (XIV) имеющее несимметричную структуру из-за разницы в заместителях у атома фосфора немного уступает по селективности его более симметричному аналогу (XV). Во всех случаях наибольшая селективность достигается при концентрации переносчика в мембранной фазе 0.025M.

2.2.2. Мембранная экстракция ионов Nd(III), Sc(III), Sm(III), Al(III) и Mg(II) в условиях активного транспорта

Поскольку среди изученных соединений N,N-бис[(дигексилфосфорил)метил]октиламин (XV) показал высокие мембранно-транспортные свойства по отношению к ионам РЗЭ и особенно - Sc(III), этот переносчик был выбран для более подробного изучения свойств по отношению к ионам РЗЭ и часто сопутствующим им металлам – магнию и алюминию в условиях активного транспорта. В качестве мембранного растворителя использовали коммерчески доступный 1,2-дихлорбензол, мембраной выступала пленка из спеченного фторопласта Р.Т.Ф.Е.

Результаты изучения мембранного транспорта ионов РЗЭ, Al(III) и Mg(II) бис(метилфосфорил)амином (XV) представлены в табл.8. из которой видно, что ионы Sc(III), Nd(III) эффективно экстрагируются в выбранных условиях, тогда как для Al(III) и Mg(II) характерен очень слабый трансмембранный перенос.

Таблица 8.
Величины проницаемости (P) для переносчика (XV) при мембранной экстракции ионов металлов (M) концентрации (C)

M^{z+}	$C_{M^{z+}}^0, M$	$P \cdot 10^6 \text{ м/с}$
Nd(III)	$1.24 \cdot 10^{-3}$	9.4
Sc(III)	$2.40 \cdot 10^{-3}$	5.9
Al(III)	$6.24 \cdot 10^{-3}$	0.06
Mg(II)	$0.10 \cdot 10^{-3}$	0.4

На рис.7 приведены зависимости величины проницаемости мембраны P от концентрации нитрат-ионов в отдающем растворе для ионов неодима и скандия.

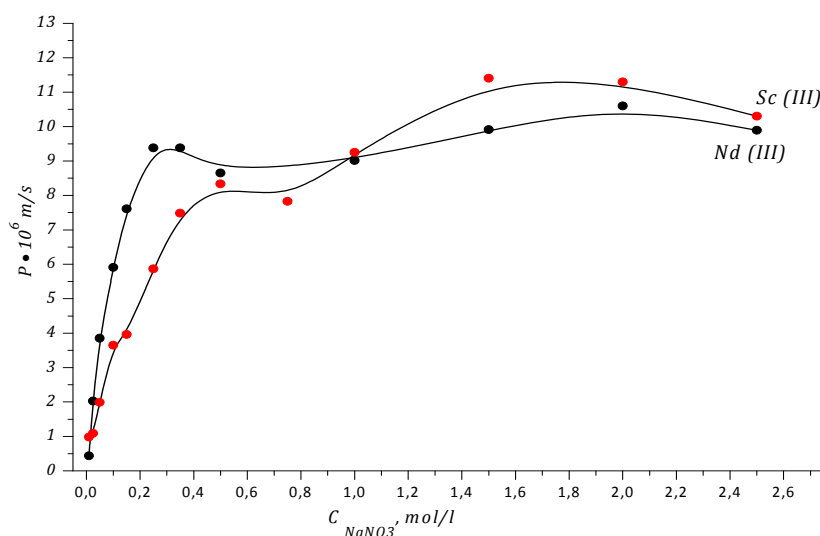
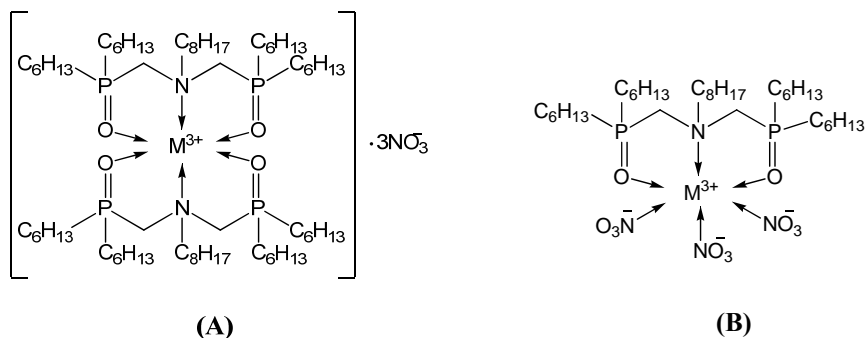


Рисунок 7. Влияние концентрации $NaNO_3$ в отдающем растворе на экстракцию Nd(III) и Sc(III); Переносчик – дифосфиламин (XV)

Можно предположить, что при высоких концентрациях нитрата мембрана переходит в «режим насыщения», и скорость переноса начинает лимитироваться диффузионными процессами.

Исследования экстракционных свойств нейтрального фосфорорганического реагента (XV), проведённые ранее, показали, что при извлечении катионов Sc(III) или РЗЭ в органическую фазу могут переходить частицы двух типов: при низкой кислотности водной фазы и низких концентрациях нитрат-ионов образуется ионный ассоциат (А), при высоких концентрациях нитрат-ионов металл экстрагируется в виде разнолигандного комплекса (В)



На этом основании небольшой прогиб графика в области концентраций нитрат-ионов от 0.35 до 1.5М - Nd(III) и от 0.5 до 1.5 - Sc(III) можно объяснить изменением механизма экстракции от образования сольватного комплекса к разнолигандному.

Изучение влияния кислотности раствора на скорость переноса Nd(III) из нитратных сред, показало, что повышение концентрации азотной кислоты питающем растворе ведёт к понижению проницаемости мембраны. Этот факт легко объяснить конкурирующей соэкстракцией азотной кислоты.

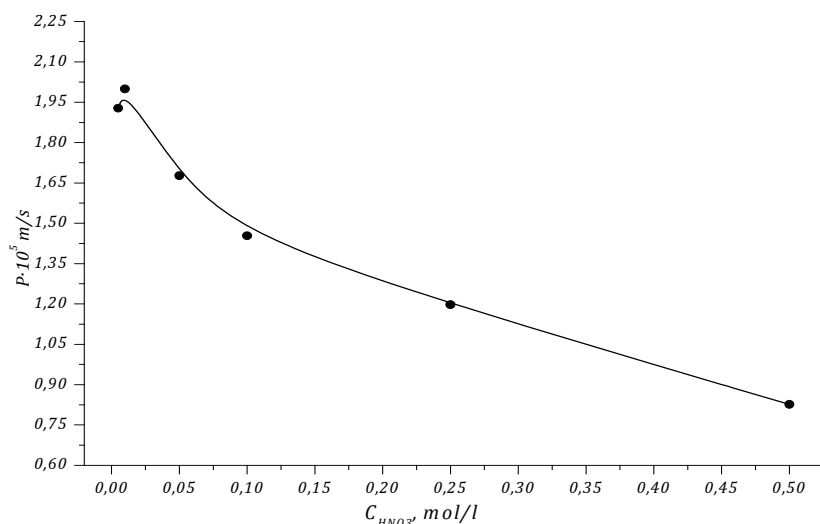


Рисунок 8. Влияние концентрации HNO_3 в отдающем растворе на экстракцию Nd(III). Переносчик – диффосориламин (XV)

Построенная на основании экспериментальных результатов изотерма экстракции азотной кислоты реагентом (XV), приведенная на рис.9, свидетельствует также о том, что с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе наблюдается немонокотное увеличение её концентрации и в органической фазе до некоторого постоянного значения.

Это заключение подтверждается и тем фактом, что рН принимающего раствора после завершения процесса мембранной экстракции сильно понижается.

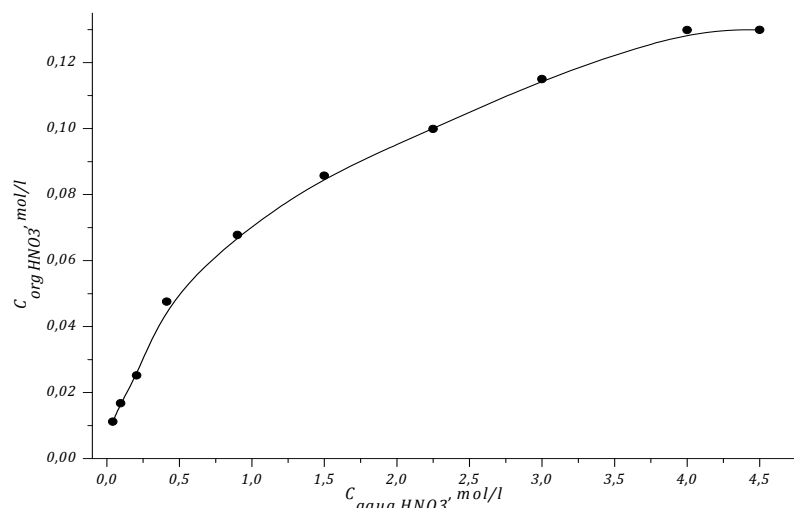
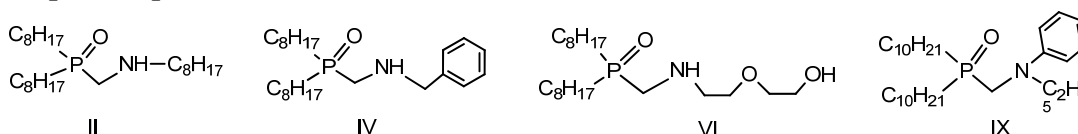


Рисунок 9. Изотерма жидкостной экстракции азотной кислоты 0.05М раствором переносчика (XV) в толуоле.

Нам казалось целесообразным сравнить мембранно-транспортные свойства реагента (XV) с аналогичными характеристиками липофильных монофосфорилированных аминов с различающимися по структуре заместителями у атома азота в условиях активного транспорта:



Потоки переноса ионов Nd(III) и Sc(III) этими реагентами представлены в табл.9.

Таблица 9.

Мембранная экстракция Nd(III) и Sc(III)

переносчик	P·10 ⁶ м/с	
	Nd(III)	Sc(III)
XV	17.4	13.5
IV	1.1	0.03
VI	7.9	11.2
IX	6.6	9.9
II	5.7	3.6

Можно заключить, что для неодима и скандия наибольшее значение проницаемости мембраны наблюдается при использовании бис(метилфосфорил)амин (XV), наименьшее – бензиламинофосфиноксида (IV).

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует о высокой эффективности использования бис(метилфосфорил)амин (XV) в мембранном транспорте ионов РЗЭ, кроме того, при этом возникает возможность отделения этих металлов от сопутствующих – магния и алюминия. Сопоставление с данными для мембранной экстракции монофосфорилированными аминами с различными заместителями у атома азота, подтверждают преимущество экстракционных свойств бис(метилфосфорил)амин (XV). Вариация и последующий выбор условий трансмембранного переноса – типа

мембраны, концентрации переносчика и нитрат-ионов, а также кислотности водной фазы позволяют достичь селективного извлечения ионов Nd(III) и Sc(III).

2.4.3. Активный транспорт Li(I), Na(I) и K(I) через жидкие импрегнированные мембраны в условиях антипорта

Мы изучили возможность использования N,N-бис[(дигексилфосфорил)метил]октиламина (XV) в составе синергетной смеси с дидецилтиофосфорной и дидецилдитиофосфорной кислотами в процессах мембранной экстракции ионов Li(I), Na(I) и K(I).

Исследование мембранной экстракции проводилось по механизму антипорта, для осуществления которого принимающей фазой был выбран 0.05М раствор серной кислоты. Схема процесса переноса представлена на рис.10.

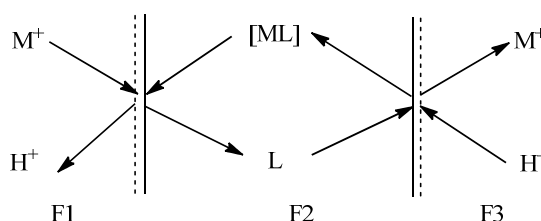


Рисунок 10. Механизм транспорта катиона лития через ИЖМ

В типовом эксперименте отдающий раствор состоял из смеси гидрофосфатов лития, натрия и калия в концентрациях 0.1М и представлял собой фосфатный буфер, легко поддающийся изменению рН. В качестве мембранной среды использовался керосин, мембрана представляла собой полифторированную Р.Т.Ф.Е. пленку.

Отметим, что проведенные предварительные эксперименты по мембранному транспорту катионов этих металлов через ИЖМ, с участием тиофосфорных кислот и экстрагента (XV) в отдельности показали очень низкую эффективность.

В табл.10 представлены результаты проведенных исследований. С целью оптимизации состава мембранной фазы мы варьировали концентрацию и соотношение концентраций бис(метилфосфорил)амин и тиофосфорной кислоты в мембране:

Таблица 10. Значения потока (П) и коэффициента селективности (S) при различных концентрациях переносчиков в смеси

№	$C_{(XV)}, M$	$C_{(тио)}, M$	$pH_{отд}$	$\frac{dC_{M^+}}{dt} \cdot 10^4$, моль/мин	Коэффициент селективности		Поток Li^+ $\Pi \cdot 10^3$, $\frac{моль}{м^2 \cdot мин}$
					$S_{Li/Na}$	$S_{Li/K}$	
1	0.25	0.034	7.62	5.9	6.6	9.3	6.6
2	0.25	0.062	7.65	8.0	6.8	9.1	9.1
3	0.25	0.130	7.51	4.0	4.7	4.9	4.5
4	0.25	0.250	7.86	5.6	3.7	4.6	6.3
5	0.13	0.130	7.71	4.0	4.7	4.9	4.6
6	0.38	0.062	7.61	0.7	2.0	2.8	0.8

Для примера на рис.11. приведена экспериментально полученная кинетическая зависимость трансмембранного переноса выбранных ионов.

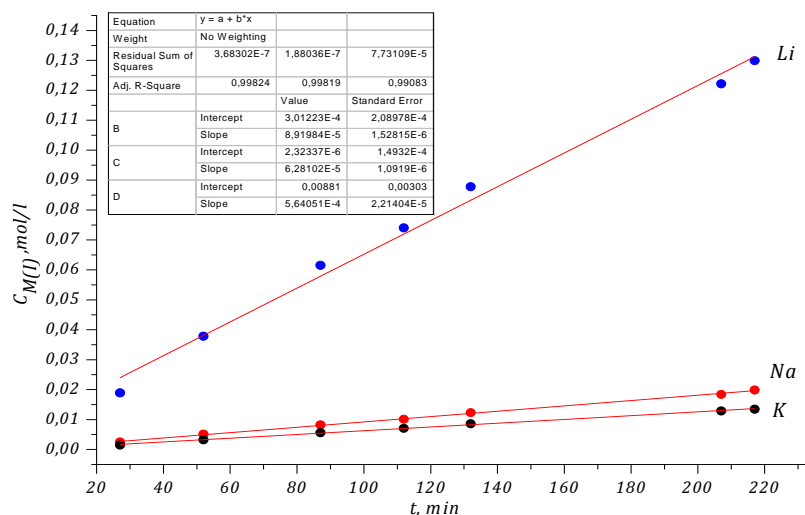


Рисунок 11. Кинетические зависимости для процессов переноса М(І) Переносчики – ди-фосфориламин (XV) и тиокислота фосфора

Полученные данные свидетельствуют о том, что мембранная фаза, содержащая бис(метилфосфорил)амин (XV) и дидецилтиофосфорную кислоту обладает выраженной способностью к переносу ионов лития. Однако коэффициенты селективности оказались близки между собой и имеют невысокие значения – менее 10, что, возможно, обусловлено поверхностно-активными свойствами, которые проявляет дидецилтиофосфорная кислота.

Мы заменили монотиофосфат на дидецилдитиофосфорную кислоту, в анионе которой отсутствует полярный и хорошо гидратируемый водой атом кислорода. Для достижения максимально селективного транспорта лития мы варьировали значения рН отдающей фазы при постоянной концентрации транспортных реагентов в мембранной фазе. Введение дидецилдитиофосфорной кислоты в состав мембранной фазы заметно улучшает коэффициенты селективности по отношению к иону лития, которые достигают значений 20-23 при довольно высоком потоке переноса – $(4.4 - 5.2) \cdot 10^{-3}$ моль/м²·мин

Таблица 11.

Значения потока (П) и коэффициента селективности (S) при различных значениях рН отдающего раствора; C_(XV) = 0.38 М, C_(тио) = 0.062 М

№	рН _{отд}	$\frac{dC_{Li}}{dt} \cdot 10^4$, моль/мин	Коэффициенты селективности		Поток Li ⁺ П·10 ³ , $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{мин}}$
			S _{Li/Na}	S _{Li/K}	
1	4.00	0.74	12	19	0.8
2	4.99	1.6	15	27	1.8
3	5.49	2.2	16	24	2.5
4	5.99	3.2	12	18	3.7
5	6.50	3.7	13	28	4.2
6	6.97	3.9	14	20	4.4
7	7.63	4.6	13	23	5.2
8	8.30	4.1	13	18	4.7
9	9.50	1.7	12	20	1.9

Для примера на рис.12 приведена экспериментально полученная кинетическая зависимость трансмембранного переноса выбранных ионов.

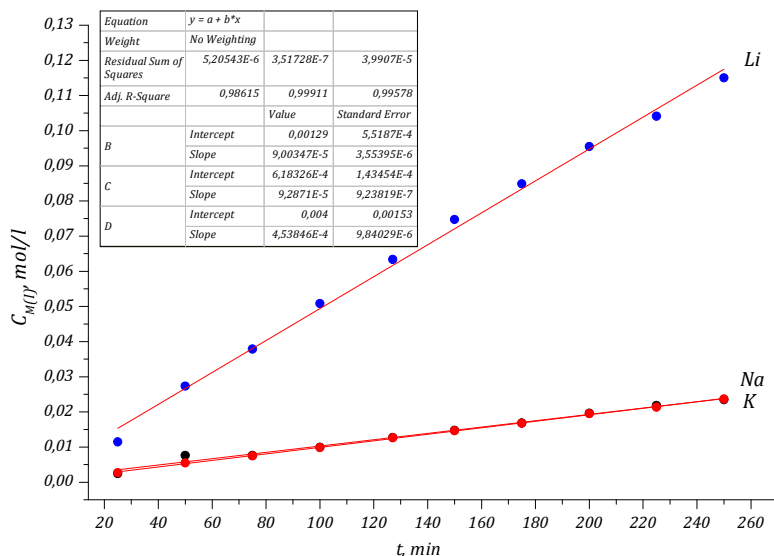


Рисунок 12. Кинетические зависимости для процессов переноса М(І) Переносчики – ди-фосфориламин(XV) и дитиокислота фосфора

Сопоставляя свойства мембран, содержащих тио- и дитиокислоту фосфора, можно прийти к выводу, что при использовании последней наблюдается высокая селективность к иону лития, однако значения потоков оказываются в несколько раз выше для системы бис(метилфосфорил)амин - монотиокислота. В указанных условиях эксперимента величина проницаемости оказалась слишком низкой - $7.4 \cdot 10^{-7}$ м/с. Отметим, что мембрана, предназначенная для решения реальных производственных задач, должна иметь значения проницаемости, превышающие 10^{-5} м/с. Таким образом, проблема достижения высокой селективности извлечения лития из нейтральных растворов заслуживает внимания и дальнейших исследований, направленных на повышение производительности мембран.

Выводы

1. С помощью реакции Кабачника-Филдса синтезированы новые липофильные α -аминометилфосфиноксиды с различными донорными фрагментами, потенциально способными к участию в процессах комплексообразования - аминокислотным, аминокетанольным, 2(2-аминоэтокс)этильным и другими.
2. Определение констант ионизации ряда новых липофильных аминфосфорильных соединений в среде водного изопропанола (50об.% воды) показало, что все фосфорилированные амины уступают по основности соответствующим нефосфорилированным аналогам. Установлено наличие линейной корреляции между значениями pK_a большого круга фосфориламинов в среде водного изопропанола с 50 об.% содержанием воды и величинами их pK_a в воде. В ряду α -аминофосфанатов найдена линейная корреляция между величинами pK_a этих соединений и их аминов-прекурсоров.
3. Изучены мембранно-транспортные свойства аминфосфиноксидов по отношению к ионам Sc(III), Al(III), Sm(III), Gd(III), Nd(III) и Mg(II). и показана возможность использования моно- и бисфосфорилированных аминов в качестве переносчиков в условиях мембранной экстракции ионов редкоземельных элементов. Высокие значения

потоков переноса последних предоставляют возможность отделения этих элементов от сопутствующих ионов магния и алюминия.

4. В условиях активного мембранного транспорта изучены свойства бисфосфориламинов и найдено, что они значительно превосходят по экстракционным свойствам монозамещённые аналоги. Найдены оптимальные условия активного переноса ионов Nd(III) и Sc(III) через жидкие импрегнированные мембраны.

5. Установлено, что импрегнированные жидкие мембраны пропитанные раствором бис(метилфосфорил)амин (XV) и тиокислот фосфора, способны селективно переносить ионы лития в присутствии ионов калия и натрия. Выявлен оптимальный состав этих синергетных смесей и условия селективного трансмембранного переноса ионов лития по отношению к катионам других щелочных металлов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях

Статьи:

1. Черкасов, Р.А. Синтез, кислотнo-основные и мембранно-транспортные свойства по отношению к кислым субстратам новых липофильных функционализированных аминометилфосфиноксидов / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, А.С. Талан, Р.Р. Давлетшин, **Н.В. Курносова** // Журн. общ. химии – 2009. – Т. 79. Вып. 9. – С.1480-1494.

2. Cherkasov, R.A. Synthesis and membrane transport properties N-functionalised α -aminophosphine oxides / R.A. Cherkasov, A.R. Garivzyanov and **N.V. Kurnosova** // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 2011. – V.186, №4. – P. 787-789.

3. Черкасов, Р.А. Мембранный транспорт ионов металлов липофильными аминометилфосфиноксидами / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Р.Р. Галеев, **Н.В. Курносова**, Р.Р. Давлетшин, С.В. Захаров // Журн. общ. химии – 2011. – Т. 81. Вып. 7. – С.1114-1120.

Материалы конференций:

1. **Курносова, Н.В.** Синтез N-функционализированных α -аминофосфиноксидов / Н.В. Курносова, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов, А.И. Рахмаева // IX Научная конференция молодых ученых аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2009. – С.54.

2. Cherkasov, R.A. Synthesis and membrane transport properties of N-functionalised α -aminophosphine oxides / R.A. Cherkasov, A.R. Garivzyanov and **N.V. Kurnosova** // 18th International Conference on Phosphorus Chemistry. – Wroclaw, 2010. – P.182.

3. Cherkasov, R.A. Extraction of rare and trace metal ions by new aminophosphinyl extractants / R.A. Cherkasov, A.R. Garivzyanov, S.V. Leont'eva, R.R. Davletshin, **N.V. Kurnosova**, O.A. Cherkasova, S.A. Koshkin // International Conference on Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry. – N.Novgorod, 2010. – P.17.

4. **Курносова, Н.В.** Синтез N-функционализированных α -аминофосфиноксидов / Н.В. Курносова, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов, А.И. Рахмаева // Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2010» (электронный вариант).

5. **Курносова, Н.В.** Кислотно-основные свойства аминфосфорильных соединений / Н.В. Курносова, А.Р. Гарифзянов, Р.А. Черкасов, А.И. Рахмаева, С.Е. Леманова // IX Научная конференция молодых ученых аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2011. – С.54.

6. Cherkasov, R.A. The liquid and membrane extraction of rare and trace metals by new bis(dialkylphosphinylmethyl)alkylamino extractants / R.A. Cherkasov, A.R. Garifzyanov, S.V. Leont'eva, R.R. Davletshin, **N.V. Kurnosova**, S.A. Koshkin // 19th EuCheMS International Conference on Organometallic Chemistry. – Toulouse, 2011. – P.29.

7. **Kurnosova N.V.** Synthesis of lipophilic aminomethylphosphine oxides – efficient carriers of rare-earhs elements and scandium in extraction with liquid impregnates membranes / N.V. Kurnosova, A.R. Garifzynov, R.A. Cherkasov // Int. congress on organic chemistry. – Kazan, 2011. – P.289.

Отпечатано с готового оригинал-макета

Подписано в печать 21.12.2011 г.

Форм. 60 x 84 1/16. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.

Печ. л. 1, 25. Тираж 100. Заказ 40/12.

Лаборатория оперативной полиграфии Издательства КФУ

420045, Казань, Кр.Позиция, 2а

Тел.231-52-12

